

# DERIVATIVES OF DISACCHARIDE ALCOHOLS, A METHOD OF PREPARING THEM, AND THEIR USE

(19)

**Patent number:** WO9213866

**Publication date:** 1992-08-20

**Inventor:** DESAI NATVARLAI (DE); DRIEMEL KLAUS (DE);  
WISOTZKI KLAUS DIETER (DE); SCHNEIDER BERND (DE)

**Applicant:** GRILLO WERKE AG (DE); SUEDZUCKER AG (DE)

### Classification:

### **- international**

**A61K47/26; C07H15/04; C07H15/06; C07H15/08;  
C11D1/66; A61K47/26; C07H15/00; C11D1/66; (IPC1-7): A61K7/08; A61K7/16; A61K9/107; C07H15/04;  
C07H15/06; C07H15/08; C11D1/66; C11D1/72**

### - european:

A61K7/50K8B; A61K7/50K8F; A61K47/26;  
C07H15/04D2; C07H15/06D; C07H15/08C; C11D1/66B

Application number: WO1992EP00235 19920204

**Priority number(s):** DE19914103681 19910207

**Also published as:**



### **Cited documents:**

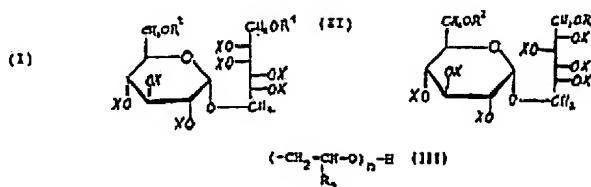


### Report a data error here

Abstract not available for WO9213866

Abstract of corresponding document: **DE4103681**

The invention concerns derivatives of disaccharide alcohols of the general formulae (I) and (II), in which X is hydrogen, an acyl group derived from a saturated or unsaturated fatty acid with 8 to 20 carbon atoms or the group (III) in which R<sub>3</sub> is hydrogen or a methyl group and n lies in the range 1 to 20; and R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, which may be the same or different, may have the same meaning as X, except that they may not both be hydrogen when X is hydrogen. The invention also concerns mixtures of these derivatives, a method of preparing them and their use.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 41 03 681 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

C 07 H 13/06

A 61 K 7/06

A 61 K 7/40

A 61 K 7/48

DE 41 03 681 A 1

16

⑯ Aktenzeichen: P 41 03 681.6

⑯ Anmeldetag: 7. 2. 91

⑯ Offenlegungstag: 13. 8. 92

⑯ Anmelder:

Grillo-Werke AG, 4100 Duisburg, DE; Südzucker AG  
Mannheim/Ochsenfurt, 6800 Mannheim, DE

⑯ Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,  
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,  
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 5000 Köln; Meyers, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 4600 Dortmund

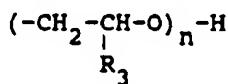
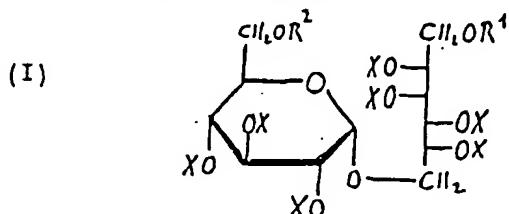
⑯ Erfinder:

Desai, Natvarlai, Dr.rer.nat., 4220 Dinslaken, DE;  
Driemel, Klaus, Dipl.-Ing., 4100 Duisburg, DE;  
Wisotzki, Klaus Dieter, Dr.rer.nat., 4132  
Kamp-Lintfort, DE; Schneider, Bernd, Dr.rer.nat.,  
6719 Ebertsheim, DE

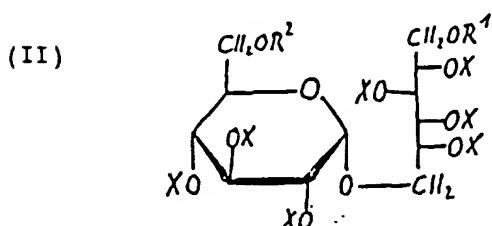
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Derivate von Disaccharidalkoholen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑯ Gegenstand der Erfindung sind Derivate von Disaccharidalkoholen der allgemeinen Formeln I und II



bedeutet, wobei  $\text{R}_1$  Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt, und  $n$  im Bereich 1 und 20 liegt,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung haben können wie  $\text{X}$ , jedoch nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, wenn  $\text{X}$  gleich Wasserstoff ist, und Gemische dieser Derivate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung.



worin  $\text{X}$  Wasserstoff oder einen Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder den Rest

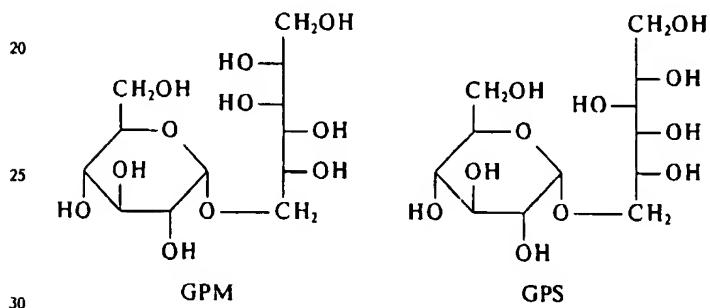
DE 41 03 681 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Derivate von Disaccharidalkoholen, nämlich Fettsäureester und Alkoxylierungsprodukte von  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-mannit, im folgenden GPM genannt, und von  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-sorbit, im folgenden GPS genannt, und von Gemischen dieser beiden Disaccharidalkohole. Die annähernd äquimolare Mischung dieser Disaccharidalkohole ist als Süßungsmittel unter dem Namen Isomalt (Palatinit $^{\circledR}$ ), bekannt geworden. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung dieser neuen Derivate sowie ihrer Verwendungen.

Mono- und Disaccharide, wie Glucose bzw. Saccharose, werden als nachwachsende Rohstoffe zunehmend für die Herstellung von zahlreichen Spezialprodukten eingesetzt. Seit einigen Jahren werden beispielsweise Saccharoseester als wertvolle milde und biologisch abbaubare Zusätze in der Kosmetik und in der Lebensmittelindustrie verwendet.

Aus Saccharose wird in einem großtechnischen Prozeß über eine enzymatische Transglucosidierung das reduzierende Disaccharid Isomaltulose (Palatinose $^{\circledR}$ ) gewonnen. Die Hydrierung von Isomaltulose in wäßriger neutraler Lösung mit Wasserstoff am Nickel-Katalysator liefert das bekannte Süßungsmittel Isomalt (Palatinit $^{\circledR}$ ) als annähernd äquimolare Mischung der beiden Isomeren GPM und GPS.



Zur Vereinfachung wird im folgenden auch für jede andere Mischung dieser beiden Isomeren im Bereich von 5 bis 95 Gew.-% GPM bzw. 95 bis 5 Gew.-% GPS die Bezeichnung Isomalt verwendet. Diese sind das Ausgangsmaterial für die neuen erfundungsgemäßen Derivate.

35 Es ist bekannt, daß die selektive Veresterung von Saccharose, bedingt durch die begrenzte thermische Stabilität und durch das Vorhandensein mehrerer gleichreaktiver Hydroxylgruppen, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Mono- und Disaccharidestern wird die Umsetzung von Methylestern in Gegenwart von organischen basischen Katalysatoren in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel beschrieben. Ein großer Nachteil dieser Verfahren liegt darin, daß die toxischen Lösungsmittel DMF oder DMSO nach der Umesterung restlos aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden müssen (vergl. US-PS 32 51 829, US-PS 33 49 349 und US-PS 8 90 206).

In der DE-OS 34 30 944 wird die Herstellung von Saccharoseestern aus Fettsäuren, Zucker und katalytischen Mengen eines lipolytischen Enzyms beschrieben. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen darin, daß sehr hohe Enzymmengen von 10 bis 200 Gew.-%, bezogen auf Zucker, eingesetzt werden, und die Reaktionsprodukte erst nach 72 Stunden Reaktionszeit mit den toxischen Lösungsmitteln Chloroform und Tetrahydrofuran gereinigt und aufgearbeitet werden müssen.

45 Neuerdings ist aus der DE-AS 24 12 374 auch ein lösungsmittelfreies Umesterungsverfahren bekannt geworden. Nach diesem Verfahren wird die Umesterung mit geschmolzener Saccharose, Fettsäuretriglyceriden und  $K_2CO_3$  (5 bis 10 Gew.-%) bei 125 bis 130°C durchgeführt. Obwohl Isomalt ein ähnlich hohes Molekulargewicht (344) und eine ähnliche Anzahl von OH-Gruppen (9) besitzt wie Saccharose (Molekulargewicht 342, 8-OH-Gruppen), läßt sich dieses Verfahren jedoch auf Isomalt kaum übertragen, da die erhaltenen Produkte nach kurzer Reaktionszeit sehr dunkel werden und die Gesamtausbeute an Mono- und Diestern weit unter 30% liegt. Dieses Verfahren liefert dabei ein komplexes Reaktionsgemisch, das in erhöhtem Maße nicht reagierte Ausgangsprodukte enthält.

50 55 Die JP-A 59-60 439 beschreibt ein Monoestergemisch aus Palatinit $^{\circledR}$  (Isomalt) zur Zahnpflege. Es wird ein Palatinit $^{\circledR}$ -Laurinsäuremonoestergemisch mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 1,2 und einem Monoestergehalt von 80% beschrieben, der in üblicher Weise durch Veresterung mit Säurechlorid hergestellt wurde.

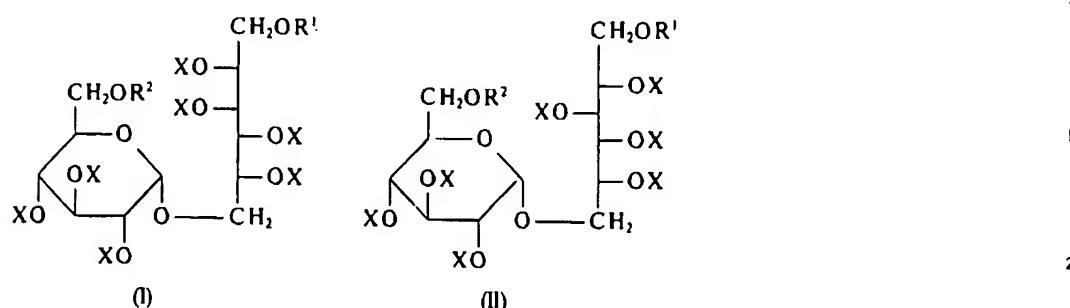
60 65 Die chemische Zusammensetzung der Isomaltester sowie die Konfiguration dieser Produkte sind bisher im Stand der Technik nicht beschrieben worden. Diese Information ist jedoch sehr wichtig für die Ermittlung der Anwendungsgebiete dieser Verbindungen. Es wurde gefunden, daß reine oder nahezu reine Monoisomaltester, bedingt durch ihre hohen HLB-Werte, als ausgezeichnete Löslichkeitsvermittler für Parfümingredients, Aromastoffe für Getränke, Backwaren, Konfitüren, Speiseeis und Pharmawirkstoffe dienen können. Sie können ferner für die Herstellung von klaren Shampoos, Badepräparaten sowie als O/W-Emulgatoren bei der Herstellung von Schokolade, Pudding, Desserts etc. verwendet werden. Im Gegensatz dazu können die Diester oder nahezu reine Diester des Isomals als hervorragende milde Verdicker und W/O-Emulgatoren für kosmetische Präparate Verwendung finden.

Das technische Problem der vorliegenden Erfindung besteht zunächst in der Bereitstellung von konfigurativ

DE 41 03 681 A1

charakterisierten Mono- und Diestern des Isomalts sowie alkoxylierten und mehrfach veresterten Derivaten mittels eines Verfahrens zur lösungsmittelfreien Herstellung von neuen Mono- und Diestern sowie Alkoxylierungsprodukten des Isomalts nebst deren Gemischen. Das Verfahren soll in einfacher Weise durchführbar sein und sich somit besonders für die Anwendung im industriellen Maßstab eignen, gleichzeitig die durch die Verwendung toxischer Lösungsmittel auftretenden Probleme des Standes der Technik vermeiden. Vorzugsweise soll es eine selektive Veresterung an primären OH-Gruppen des Isomalts ermöglichen.

Das technische Problem wird erfahrungsgemäß dadurch gelöst, daß Derivate von Disaccharidalkoholen der allgemeinen Formeln I und II



bereitgestellt werden, worin X Wasserstoff oder ein Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder den Rest



bedeutet, wobei R<sub>3</sub> Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt, und n im Bereich 1 bis 20 liegt, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung haben können wie X, jedoch nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, wenn X gleich Wasserstoff ist, sowie Gemische dieser Derivate.

Wasserstoff, wenn X gleich Wasserstoff ist, sowie Gemische dieser Derivate. Die erfundungsgemäßen Derivate werden dadurch hergestellt, daß  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-mannit oder  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-sorbit oder ein Gemisch derselben entweder in wäßriger alkalischer Lösung bei erhöhter Temperatur mit Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetzt werden oder ohne Lösungsmittel in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend auch noch mit Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetzt werden.

In einer besonderen Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Derivate oder deren Mischungen mit 2 bis 150 Mol Ethylenoxid bzw. Propylenoxid alkoxviert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Mono- oder Diester der allgemeinen Formeln I und II ( $X = H$ ) oder deren Mischungen mit Fettsäuren, Fettsäureestern, -anhydriden oder -halogeniden zu Derivaten, die 3 bis 9 Estergruppen enthalten, umgesetzt.

Als alkalischer Katalysator können Alkali- oder Erdalkalioxid, -hydroxid, -carbonat, -peroxid, -hydrogencarbonat oder -alkoholat verwendet werden. Die anorganischen Salze können als solche oder auch in Kombination mit den Alkoholaten von Natrium, Kalium oder Lithium verwendet werden. Vorzugsweise besteht der Katalysator aus 0,01 bis 10 Gew.-% dieser Substanzen.

Als Fettsäuren werden bevorzugt Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Iso-stearinsäure, Kokosfettsäure, Ricinolsäure, Ölsäure, Linolsäure und Undecylensäure eingesetzt. Anstelle der reinen Fettsäuren können auch Fettsäuregemische aus natürlichen Fetten eingesetzt werden.

Die Veresterung wird vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 90 und 180°C bei Normaldruck oder im Vakuum durchgeführt. Als Alkoholkomponente wird das Isomalt eingesetzt.

Ausgehend vom Stand der Technik, wonach die Veresterung der Disaccharide ausschließlich über die Umsetzung von Methylestern in Lösungsmitteln verläuft, ist es äußerst überraschend, daß bei einer direkten Umsetzung mittels eines basischen Katalysators wirksame, helle Produkte ohne Zersetzung oder Karamolisierung und mit erheblich höherem Anteil der gewünschten Mono- und Diester erhalten werden.

Es ist ferner überraschend, daß bei dem erfundungsgemäßen Verfahren bevorzugt nur die primären OH-Gruppen verestert werden, wobei neue Mono- und Diester des Isomalts oder deren Gemische als Hauptreaktionsprodukte entstehen.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Erfindung liegt darin, daß sowohl das Isomalt als solches als auch die Mono- und Diester des Isomals bzw. deren Gemische mit Ethylenoxid bzw. Propylenoxid alkaliert werden

Im Stand der Technik war es seit langem üblich, die Umesterungen von Fettsäuremethylestern mit Mono- und Disacchariden in Lösungsmitteln, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon, durchzuführen. Lediglich einige zuvor beschriebene Tendenzen existierten, um lösungsmittelfreie Umsetzungen zu entwickeln. Diese führten jedoch wie eingangs dargestellt nicht zur Entwicklung eines Lösungsmittelfreien

# DE 41 03 681 A1

Herstellungsverfahrens. Es ist ferner bekannt, daß die beschriebenen Verfahren in erheblichem Umfang nicht-reagierte Ausgangsverbindungen enthalten, die zusätzlich zu den Lösungsmitteln aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden müssen. Dieser Aufwand beeinträchtigte die Wirtschaftlichkeit der bisherigen Verfahren in erheblichem Maße.

5 Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung von Fettsäuren mit Isomalt kann das molare Verhältnis von Fettsäure zu Isomalt zwischen 3 : 1 bis 1 : 2 liegen. Es werden dabei bevorzugt nur primäre OH-Gruppen verestert, wobei außer Monofettsäureestern vor allem auch die Difettsäureester entstehen. Der Gehalt von Monofettsäureester im Endprodukt kann durch Einstellen der molaren Verhältnisse von Fettsäure zu Isomalt variiert werden.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden z. B. 1 Mol Fettsäure (Laurinsäure; 10 200,31 g) mit 1 Mol Isomalt (gemittelte Molmasse aus GPS und GPM-Dihydrat; 362,33 g) eingewogen und die Veresterungskomponenten zuerst in einem Homogenisator, Schneckenreaktor oder mit einem hochtourigen Rührer bei 70°C für eine Stunde intensiv gerührt. Zu dieser homogenen, klumpenfreien Paste werden 0,01 bis 10 10 Gew.-%, bevorzugt jedoch 0,1 bis 5 Gew.-%, des Alkalimetallkatalysators zugegeben. Die Reaktionstemperatur wird stufenweise auf 120 bis 140°C erhöht und es wird bei verminderter Druck 2 bis 6 Stunden verestert.

15 Nach Beendigung der Reaktion wurde das hellbraune pastöse Produkt gaschromatographisch analysiert und der Gehalt an Mono-, Di- und Triestern ermittelt. Um die genaue chemische Struktur der neuen Mono- und Diester des Isomals zu ermitteln, wurde der obige Ansatz aus der äquimolaren Umsetzung von Laurinsäure mit Isomalt wie folgt aufgearbeitet und NMR-spektroskopisch analysiert:

100 g des Estergemisches aus der Reaktion von Laurinsäure mit Isomalt wurden mit 100 g Methanol und 300 g 20 Wasser 12 Stunden bei 50°C gerührt. Danach wurde die trübe Reaktionsmischung 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend abfiltriert. Der Rückstand, eine helle weiche Paste, wurde im Vakuum getrocknet und das Filtrat am Rotationsverdampfer von den Lösungsmitteln befreit. Die Zusammensetzung der beiden Pasten ist in folgender Tabelle aufgelistet:

		Rückstand	Produkt aus Filtrat
		84,7 g	15,3 g
		%	%
30	Isomaltmonolaurinsäureester	78,20	5,10
	Isomaltdilaurinsäureester	19,27	—
	Isomalttrilaurinsäureester	0,32	—
	Laurinsäure	1,46	12,23
	Isomalt	0,75	82,67
35		100,00	100,00

Isomalt ergibt in  $^2\text{H}_5$ -Pyridin bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  gut aufgelöste und voll interpretierbare  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Die Isomeren GPS und GPM (Fig. 3) liegen im Verhältnis 1 : 1 vor. Die Signale der primären A-Atome der offenen Kette  $\text{C}_1$  liegen bei 62,97 bzw. 63,93 ppm. Die primären C-Atome am Pyranosidring  $\text{C}_{6'}$  fallen im Signal bei 61,29 ppm zusammen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Veresterung an den primären Hydroxylgruppen des Isomals führt zu einer signifikanten Verschiebung der NMR-Signale  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_{6'}$ .

Die analytische HPLC-Trennung des Rückstandes zeigte neben dem Monoester eine Anzahl stereoisomerer Diester und Triester in sehr kleiner Menge. Mono- und Diester des Isomals wurden präparativ getrennt (mobile Phase: Methanol/ $\text{H}_2\text{O} = 10 : 1$ ).

Die Molekulargewichte der Mono- und Diester des Isomals wurden mit Hilfe von CI-Massenspektren bestätigt.

Die folgende Tabelle zeigt die  $^{13}\text{C}$ -Zuordnung der primären Isomalt-C-Atome in [ppm] ( $^2\text{H}_5$ -Pyridin):

	Verbindung	C-Atome		
		$\text{C}_1$	$\text{C}_1$	$\text{C}_{6'}$
55	Isomalt	63,93	62,97	61,29
	Monoester	65,29	64,19	62,58
	Diester	68,17	66,90	64,36

60 Die weitere Tabelle zeigt die  $^{13}\text{C}$ -Zuordnung der Laurinsäurekette in [ppm] ( $\text{D}_2\text{O}$ ):

	Laurinester	Signal
	$\text{CH}_3$	14,64
65	$\text{CH}_2\text{Me}$	23,39
	Kettenmitte	30,61

# DE 41 03 681 A1

In analoger Weise wurden die erfundungsgemäßen Veresterungsprodukte anderer Fettsäuren ( $C_{10}$  bis  $C_{20}$ ) in Analogie zu dem Laurinsäureansatz aufgearbeitet und analysiert. Diese Untersuchungsergebnisse weisen eindeutig darauf hin, daß die erfundungsgemäßen Mono- und Diester des Isomalts nicht nur neu sind, sondern bei dem erfundungsgemäßen Verfahren bevorzugt primäre OH-Gruppen (Fig. 1 und 2) des Isomalts verestert werden. Es handelt sich somit um Isomalt-1-laurinsäuremonoester und Isomalt-1,6'-laurinsäurediester. Es ist ferner überraschend, daß im Gegensatz zu den bekannten Saccharoseestern die erfundungsgemäßen Isomaltester nahezu keine Tri- und Polyester oder Krackprodukte aufweisen.

Die in hohen Ausbeuten und mit hohem Reinheitsgrad hergestellten Mono- und Diester des Isomalts sind Verbindungen, die hochwirksame Detergentien, Emulgatoren und wertvolle Zusatzstoffe für zahlreiche Kosmetika, Pharmazie und Lebensmittel darstellen. Diese Rohstoffe werden gewünschtenfalls mit 2 bis 150 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid alkoxyliert, um die anwendungstechnischen Möglichkeiten zu erweitern.

Fig. 1 zeigt die Strukturformeln der Isomalt-1-laurinsäuremonoester.

Fig. 2 zeigt die Strukturformeln der Isomalt-1,6'-laurinsäurediester.

Fig. 3 zeigt die beiden Strukturformeln des Isomalt, nämlich  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-mannit (GPM) und  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-sorbit (GPS).

Die folgenden Beispiele stellen besondere Ausführungsformen der Erfindung dar.

## Beispiel 1

20,31 g (1 Mol) Laurinsäure werden mit 362,33 g (1 Mol) Isomalt eingewogen und mit Hilfe eines Homogenisators, Schneckenreaktors oder eines hochtourigen Rührers bei 70°C eine Stunde intensiv gerührt. Die homogene, klumpenfreie Paste wird dann in einen 2-Liter-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Wasserabscheider überführt und mit 4,22 g Kaliumcarbonat versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 120 bis 125°C erhitzt und bei verminderter Druck 5 Stunden verestert. Das Vakuum wird so eingestellt, daß noch keine Laurinsäure aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.

Die abgeschiedene Wassermenge betrug 17,2 g. Nach Beendigung der Reaktion erhielt man 536,35 g eines hellbraunen, pastösen Produktes. Dieses Estergemisch wurde dann mit 536 g Methanol und 1,6 g Wasser 12 Stunden bei 50°C gerührt, 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend abfiltriert. Der Rückstand, eine helle weiche Paste, wurde im Vakuum getrocknet und das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösungsmitteln befreit, wobei 83,84 g Reaktionsprodukt angereichert mit nicht umgesetztem Isomalt erhalten wurden.

Der Rückstand (440 g) enthielt:

55,19% Isomaltmonolaurinsäureester  
33,00% Isomaltdilaurinsäureester  
4,00% Isomalttrilaurinsäureester  
1,74% Laurinsäure  
0,84% Isomalt  
3,90% nicht identif. Komponente  
1,33% Wasser.

Das Produkt aus dem Filtrat (83,84 g) enthielt:

4,74% Isomaltmonolaurinsäureester  
11,52% Laurinsäure  
82,82% Isomalt.

Der Umsatz, bezogen auf Isomalt, betrug 79,78%.

## Beispiele 2 bis 7

Die Reaktion wurde wie im Beispiel 1 durchgeführt. Die verwendete Fettsäure, das Molverhältnis, Reaktions-temperatur und -zeit sowie Menge des Katalysators und Konsistenz und Farbe des Produktes sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

## Beispiel 8

### Darstellung von Isomalt-nonadodecanoat

20 g (55 mmol) Isomalt oder eine entsprechende Menge an Mono- oder Diester in 200 ml wasserfreiem Pyridin werden unter Röhren innerhalb von 3 Stunden tropfenweise mit 131 ml (552 nmol) Laurinsäurechlorid versetzt.

Nach beendeter Zugabe wird 1 d bei Raumtemperatur weitergerührt. Die ausgefallenen Salze werden abgesaugt und mit wenig Pentan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden bei ca. 60°C im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Wasser (200 ml) und Pentan (300 ml) verrührt. Die Pentanphase wird mit 5%iger Salzsäure (200 ml) und nochmals mit Wasser (200 ml) extrahiert, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und filtriert.

Zur Entfärbung wird die Pentanphase über eine Schicht Aktivkohle/Kieselgel filtriert und anschließend bis zur Trocknung eingeengt.

# DE 41 03 681 A1

Ausbeute: 70 g (61% der Theorie) eines schwach gelb gefärbten fettartigen Produktes mit einem Schmelzbe-  
reich von 35 bis 39°C.

Dünnschichtchromatographisch (Kieselgel-60, Laufmittel: Pentan : Ether = 5 : 1) sind GPS- ( $R_F = 0,57$ ) und  
GPM- ( $R_F = 0,61$ ) nonadodecanoat auftrennbar.

Die Struktur beider Produkte konnte nach separater Einzeldarstellung beider Komponenten durch  $^1\text{H-NMR}$ -  
Spektroskopie (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vollständig abgesichert werden.

Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Isomaltester aus den Beispielen 1 bis 8.

Tabelle 1

10

Beispiel Nr.	Fettsäure	Molverh. FS/Isomalt	Reaktions- temp. °C	Reaktions- zeit h	Katalysator Gew.-%	Farbe/Konsistenz
15	2 Stearinsäure	1 : 1,25	130	4,5	0,75 $\text{K}_2\text{CO}_3$	weiß/fest
3	Isostearinsäure	1 : 1	135	5	1,00 $\text{NaOC}_2\text{H}_5$	Creme weich/pastös
4	Palmitinsäure	1 : 1	135	5	0,50 $\text{K}_2\text{O}$	weiß/fest
5	Ricinolsäure	1 : 1	125 – 30	5,5	0,50 $\text{NaOCH}_3$ 0,50 $\text{K}_2\text{O}$	hell-/transparent braun
20	6 Kokosfettsäure	1 : 1	125	6	1,00 $\text{LiOCH}_3$	Creme weich pastös
7	Caprinsäure	1,25 : 1	130	5	0,50 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 0,25 $\text{NaOCH}_3$	Creme weich pastös

25

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Monoester %	Diester %	Triester %	Fettsäure %	Isomalt %	nicht ident. Komponente %	$\text{H}_2\text{O}$ %	VZ	SZ	JZ
30	1 55,19	33,00	4,0	1,74	0,84	3,90	1,33	145	1	1
2	56,30	22,00	6,7	3,30	7,40	4,00	0,30	122	3	1
35	3 58,00	19,00	3,0	10,00	4,00	4,31	1,69	134	11	1
4	56,00	22,50	8,0	2,50	6,50	3,75	0,75	124	3	1
5	50,04	15,00	5,0	12,00	7,00	10,20	0,76	147	10	76
6	49,20	22,20	11,5	6,10	7,48	3,00	0,52	144	5	1
7	17,00	43,80	20,2	7,00	6,60	4,00	1,40	188	5,1	21
40	8 Isomaltnonadodecanoat						0,5	240	11	

(VZ = Versiegungszahl; SZ = Säurezahl; JZ = Jodzahl)

Beispiel 9

45

In einem Druckreaktor mit Produktkreislauf, Heizung, einer Zudosierung für Ethylenoxid, Druck- und Temperaturmessung wurden 1000 g Isomalt und 10 g 45%iger Kalilauge zugegeben, sorgfältig mit Stickstoff gespült und anschließend bei einer Reaktionstemperatur von 165 bis 170°C mit 1214 g Ethylenoxid versetzt. Die Reaktion war nach 3 Stunden beendet, inklusive einer Nachreaktionszeit von einer Stunde. Nach dem Abkühlen auf ca. 30°C wurde mit Schwefelsäure neutralisiert. Es wurde ein bei 20°C klares, hellgelbes Öl mit folgenden Kenndaten erhalten:

Hydroxyzahl:	630 bis 670 mg KOH/g
Säurezahl:	2
Viskosität:	6000 bis 6500 mPa · s
Wassergehalt:	0,05%

Beispiel 10

60 Eine Mischung aus 1000 g Isomalt und 10 g 45%iger Kalilauge wurde wie im Beispiel 9 mit 2428 g Ethylenoxid umgesetzt. Gewonnen wird ein bei 20°C klares, gelbes Öl mit folgenden Kenndaten:

Hydroxyzahl:	460 bis 480 mg KOH/g
Säurezahl:	2
Viskosität:	5000 bis 5500 mPa · s
Wassergehalt:	0,1%

# DE 41 03 681 A1

## Beispiel 11

Eine Mischung aus 1000 g Mischester nach Beispiel 2 und 10 g 45%iger Kalilauge wurde wie im Beispiel 9 mit 1100 g Ethylenoxid bei 140°C umgesetzt. Das entstandene weiße, wachsartige Produkt hatte folgende Kenndaten:

5

Verseifungszahl:	45 bis 55	
Säurezahl:	< 1	
Hydroxyzahl:	120 bis 130	
Wassergehalt:	0,1%	10

In den nachfolgenden Beispielen werden einige typische Anwendungen der neuen Produkte beschrieben.

## Beispiel 12

### Baby Shampoo

15

Produkt nach Beispiel 1	2,0 Gew.-%	
Produkt nach Beispiel 6	2,0 Gew.-%	
Natriumlaurylethersulfat	35,0 Gew.-%	20
Cocoamidopropylbetaein	7,0 Gew.-%	
Natriumchlorid	2,0 Gew.-%	
Konservierer	0,1 Gew.-%	
Wasser	<u>51,9 Gew.-%</u>	25
	100,0 Gew.-%	

## Beispiel 13

### Haarkur

30

Produkt nach Beispiel 3	2,0 Gew.-%	
Produkt nach Beispiel 6	2,0 Gew.-%	
Cetylstearylalkohol	2,5 Gew.-%	35
Cetylstearylalkohol mit 20 Mol EO	0,5 Gew.-%	
Polyglykol-Polyamin	2,0 Gew.-%	
Kondensationsharz		
Glycerin	3,0 Gew.-%	
Konservierer	0,1 Gew.-%	40
Wasser	<u>87,9 Gew.-%</u>	
	100,0 Gew.-%	

## Beispiel 14

45

### Körperlotion

Produkt nach Beispiel 3	2,5 Gew.-%	
Produkt nach Beispiel 5	2,5 Gew.-%	50
Cetylstearylalkohol mit 20 Mol EO	2,0 Gew.-%	
Mono- und Diglyceride der	8,0 Gew.-%	
Palmitin- und Stearinäure		
Capryl-/Caprinsäuretriglycerid	4,0 Gew.-%	55
2-Octyldodecanol	8,0 Gew.-%	
Konservierer	0,2 Gew.-%	
Wasser	<u>72,8 Gew.-%</u>	60
	100,0 Gew.-%	

65

## Beispiel 15

## Feuchtigkeitscreme

5	Produkt nach Beispiel 3	2,5 Gew.-%
	Produkt nach Beispiel 11	2,5 Gew.-%
	Cetylstearylalkohol mit 20 Mol EO	2,0 Gew.-%
	Mono- und Diglyceride der Palmitin- und Stearinsäure	8,0 Gew.-%
10	Capryl-/Caprinsäuretriglycerid	4,0 Gew.-%
	2-Octyldodecanol	8,0 Gew.-%
	Konservierer	0,2 Gew.-%
	Wasser	<u>72,8 Gew.-%</u>
15		<u>100,0 Gew.-%</u>

## Beispiel 16

## Körperlotion

20	Produkt nach Beispiel 3	3,0 Gew.-%
	Produkt nach Beispiel 2	2,0 Gew.-%
	Cetylstearylalkohol	1,0 Gew.-%
25	Capryl-/Caprinsäuretriglycerid	5,0 Gew.-%
	Siliconöl 345	1,0 Gew.-%
	1,2-Propylenglykol	2,0 Gew.-%
	Citronensäure	0,4 Gew.-%
30	Konservierer	0,1 Gew.-%
	Wasser	<u>85,5 Gew.-%</u>
		<u>100,0 Gew.-%</u>

## Beispiel 17

## Schaumbad

35	Produkt nach Beispiel 6	2,5 Gew.-%
40	Produkt nach Beispiel 7	2,0 Gew.-%
	Natriumlaurylethersulfat	35,0 Gew.-%
	Cocoamidopropylbetaein	12,0 Gew.-%
	Natriumchlorid	1,5 Gew.-%
45	Konservierer	0,1 Gew.-%
	Wasser	<u>46,9 Gew.-%</u>
		<u>100,0 Gew.-%</u>

## Beispiel 18

## Intim-Waschpflegemittel

50	Produkt nach Beispiel 3	5,0 Gew.-%
55	Natriumlaurylethersulfat	25,0 Gew.-%
	Cocoamidopropylbetaein	15,0 Gew.-%
	1,2-Propylenglykol	2,0 Gew.-%
	Natriumchlorid	0,5 Gew.-%
60	Konservierer	0,1 Gew.-%
	Wasser	<u>52,4 Gew.-%</u>
		<u>100,0 Gew.-%</u>

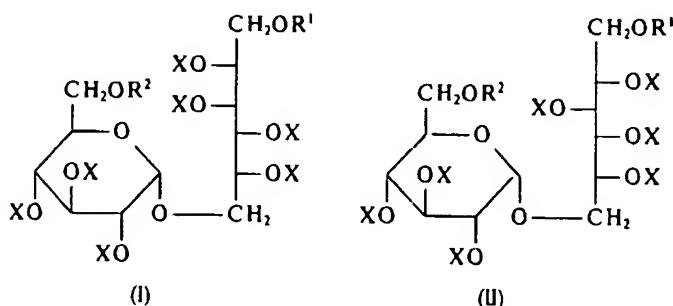
### Beispiel 19

## Intimpflege-Waschmittel

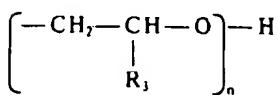
Produkt nach Beispiel 3	5,0 Gew.-%	5
Produkt nach Beispiel 9	3,0 Gew.-%	
Natriumlaurylethersulfat	23,5 Gew.-%	
Cocoamidopropylbetaein	13,5 Gew.-%	
1,2-Propylenglykol	2,0 Gew.-%	10
Natriumchlorid	0,5 Gew.-%	
Konservierer	0,1 Gew.-%	
Wasser	52,4 Gew.-%	
	<u>100,0</u> Gew.-%	

## Patentansprüche

## 1. Derivate von Disaccharidalkoholen der allgemeinen Formeln I und II



worin X Wasserstoff oder einen Acylrest einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder den Rest



bedeutet, wobei R<sub>1</sub> Wasserstoff oder eine Methylgruppe darstellt, und n im Bereich 1 bis 20 liegt, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> gleich oder verschieden sind und die gleiche Bedeutung haben können wie X, jedoch nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sein dürfen, wenn X gleich Wasserstoff ist, sowie Gemische dieser Derivate.

2. Verfahren zur Herstellung von Derivaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-mannit oder  $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-1,6-sorbit oder Gemische derselben

pyranosyl, 1,3-malunkt und 1,3-O-*Glucopyranosyl*, 1,6-sorbit oder Gemische derselben  
 a) jeweils in wäßrig-alkalischer Lösung bei erhöhter Temperatur mit Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetzt oder  
 b) ohne Lösungsmittel in Gegenwart alkalischer Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen mit gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen umgesetzt und gegebenenfalls anschließend auch noch mit Ethylenoxid oder Propylenoxid umgesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit 2 bis 150 Mol Ethylenoxid bzw. Propylen-oxid alkoxyliert wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß Mono- oder Diester gemäß den allgemeinen Formeln I und II ( $X = H$ ) oder deren Mischungen mit Fettsäuren, Fettsäureestern, -anhydriden oder -halogeniden zu Derivaten, die 3 bis 9 Estergruppen enthalten, umgesetzt werden.

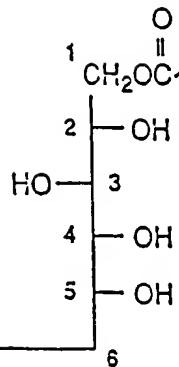
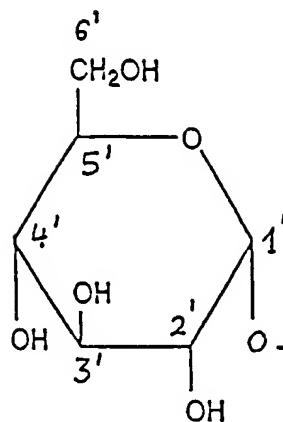
5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als alkalischer Katalysator ein Alkali- oder Erdalkalioxid, -hydroxid, -carbonat, -hydrogencarbonat, -peroxid oder -alkoholat verwendet wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Mischungen verschiedener Fettsäuren aus natürlichen Fetten verwendet werden.

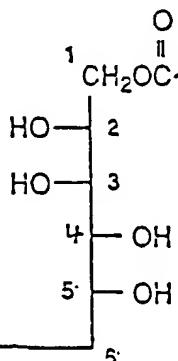
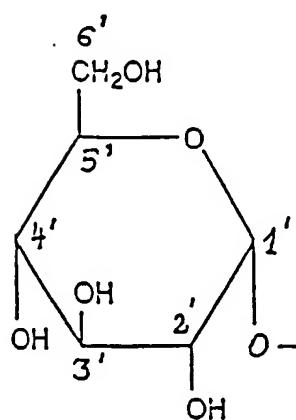
7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung bevorzugt bei Temperaturen zwischen 90°C und 180°C bei Normaldruck oder im Vakuum durchgeführt wird.

8. Verwendung der Verbindungen nach Anspruch 1 als Tenside, Emulgatoren, Feuchthaltemittel und Fettersatzstoffe in Haut- und Haarpflegemitteln, Pharmazeutika und Lebensmitteln.

### Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

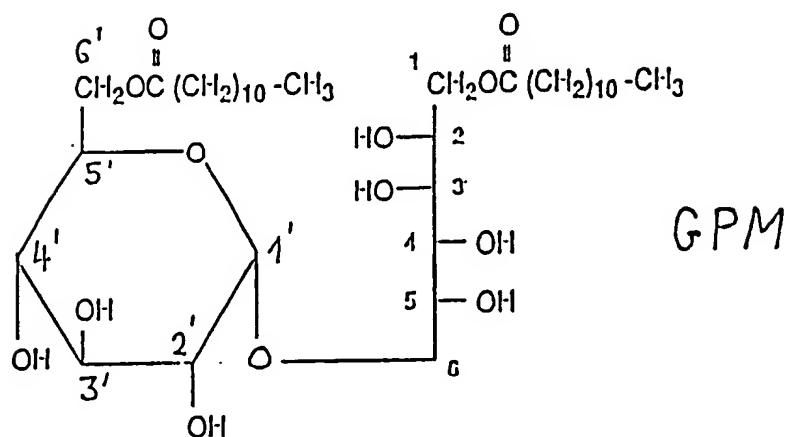
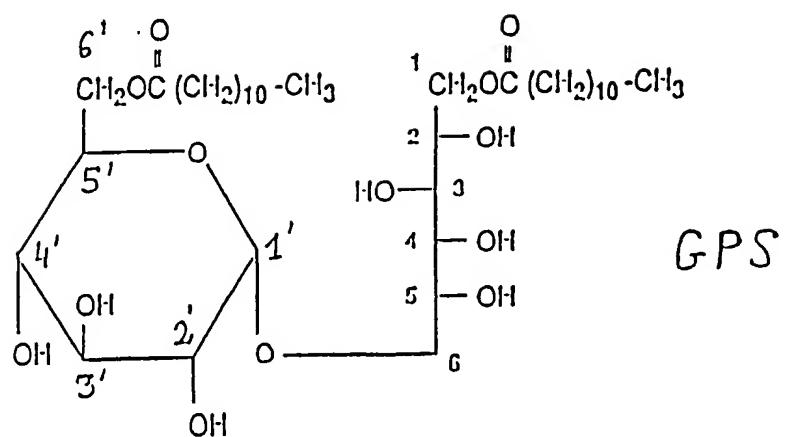


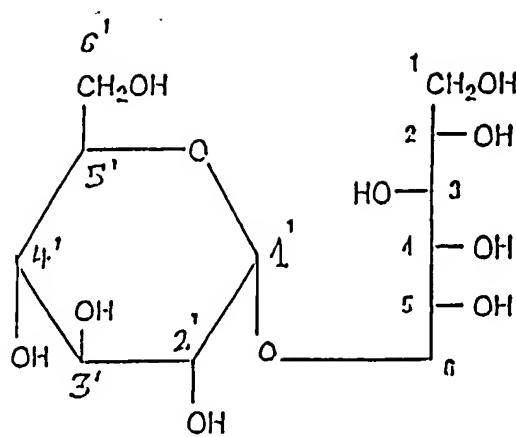
GPS



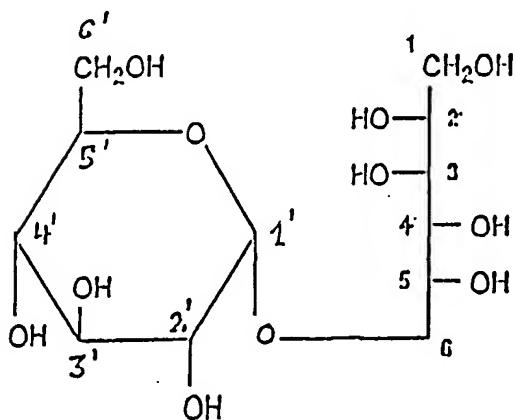
GPM

FIGUR 1

FIGUR 2

FIGUR 3

G'P



G'PM